

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2001354779
PUBLICATION DATE : 25-12-01

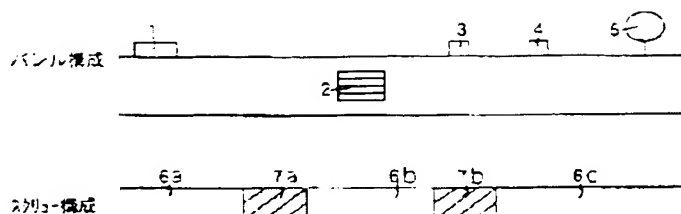
APPLICATION DATE : 13-06-00
APPLICATION NUMBER : 2000177394

APPLICANT : KURARAY CO LTD;

INVENTOR : TSUBOI TOSHIO;

INT.CL. : C08J 3/20 C08K 3/00 C08K 3/32
C08K 3/34 C08K 3/38 C08K 5/09
C08K 5/13 C08K 5/17 C08L 23/26
C08L 29/04

TITLE : PROCESS FOR PREPARATION OF
ETHYLENE/VINYL ALCOHOL
COPOLYMER RESIN COMPOSITION
AND PROCESS FOR PREPARATION
OF RESIN PELLETT



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a pellet which is excellent in the heat stability, inexpensive and good at the intermesh ability into an extruder when melt-kneading an ethylene/vinyl alcohol copolymer (EVOH) resin containing water with an antioxidant.

SOLUTION: The subject preparing processes comprise the keeping of an EVOH resin in an hydrous and molten state in an extruder; the feeding of an antioxidant into the extruder from the antioxidant addition portion 4; the melt-kneading with the resin, preferably with the resin having a resin melting temperature kept in the range of 70-170°C in the extruder and having a water content of 5-40 wt.% at the time immediately after the discharge from the extruder by removing an excess water from the liquid discharge portion 2 and consequently adjusting the water amount inside the extruder; and the cutting of the resin after the extrusion.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-354779

(P2001-354779A)

(43) 公開日 平成13年12月25日 (2001. 12. 25)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード ⁸ (参考) |
|---------------------------|-------|--------------|-------------------------|
| C 0 8 J 3/20 | C E R | C 0 8 J 3/20 | C E R A 4 F 0 7 0 |
| C 0 8 K 3/00 | | C 0 8 K 3/00 | 4 J 0 0 2 |
| 3/32 | | 3/32 | |
| 3/34 | | 3/34 | |
| 3/38 | | 3/38 | |

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-177394(P2000-177394)

(22) 出願日 平成12年6月13日 (2000. 6. 13)

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 河合 宏

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラ

レ内

(72) 発明者 日笠 正雄

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラ

レ内

(74) 代理人 100095555

弁理士 池内 寛幸 (外 3 名)

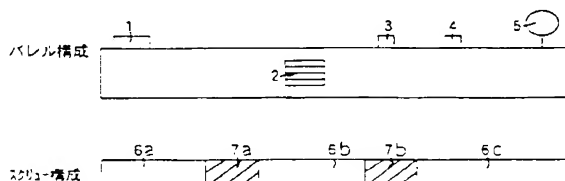
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物の製造方法及び樹脂ペレットの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 含水状態のエチレンービニルアルコール共重合体 (EVOH) 樹脂に酸化防止剤を溶融混練することにより、熱安定性に優れ、製造コストが安価でかつ押出機などへの噛み込み性も良好なペレットを提供する。

【解決手段】 押出機内において EVOH 樹脂を含水かつ溶融状態に保ち、酸化防止剤添加部 4 から酸化防止剤を押出機内に供給し、樹脂と溶融混練する。押出機内における樹脂溶融温度は、70～170℃の範囲に保ち、押出機から吐出した直後の含水率が5～40重量%となるように、脱液部 2 から過剰水分を除去し、押出機内の水分量を調整するのが好ましい。押出後樹脂はカットする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】エチレンービニルアルコール共重合体樹脂に酸化防止剤を添加する方法であって、押出機内において前記樹脂を含水かつ熔融状態で前記酸化防止剤と熔融混練することを特徴とするエチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物の製造方法。

【請求項2】酸化防止剤の融点が170℃以下である請求項1に記載のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物の製造方法。

【請求項3】酸化防止剤が、ヒンダードフェノール基を有する化合物、ヒンダードアミン基を有する化合物及びハイドロタルサイト化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物である請求項1または2に記載のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物の製造方法。

【請求項4】樹脂に対する酸化防止剤の添加量が0.001～5重量%の範囲である請求項1～3のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物の製造方法。

【請求項5】熔融混練時の樹脂の含水率が0.5～70重量%の範囲である請求項1に記載のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物の製造方法。

【請求項6】押出機内の樹脂熔融温度が70～170℃の範囲である請求項1に記載のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物の製造方法。

【請求項7】エチレンービニルアルコール共重合体のエチレン含有量が3～70モル%の範囲である請求項1に記載のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物の製造方法。

【請求項8】エチレンービニルアルコール共重合体のケン化度が80%～100%の範囲である請求項1に記載のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物の製造方法。

【請求項9】押出機から吐出した直後の樹脂の含水率が5～40重量%である請求項1に記載のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物の製造方法。

【請求項10】押出機から吐出した直後の樹脂の含水率が5～40重量%となるように押出機中で不足水を供給しあるいは過剰水を除去する請求項9に記載のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物の製造方法。

【請求項11】押出機において、カルボン酸、ホウ素化合物、リン酸化合物、アルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも一種の添加剤を熔融混練する請求項1～10のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物の製造方法。

【請求項12】請求項1～11のいずれかに記載の方法によって得られたエチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物を押出機から吐出した後、カットすることを特徴とするエチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物ペレットの製造方法。

【請求項13】エチレンービニルアルコール共重合体樹

脂組成物をカットした後、水分率が1重量%以下になるまで乾燥する請求項12に記載のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂ペレットの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱安定性に優れたエチレンービニルアルコール共重合体（以下「EVOH」ともいう。）樹脂組成物の製造方法及び樹脂ペレットの製造方法に関する。さらに詳しくは、含水状態のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂に酸化防止剤を熔融混練した樹脂組成物の製造方法及び樹脂ペレットの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】エチレンービニルアルコール共重合体は、ガスバリア性が高く、耐油・耐有機溶剤性、保香性、透明性などに優れるため、食品包装用として広く使用されている。食品包装用としては、押出成形によるフィルム、ブロー成形によるボトル、真空成形による各種パック類など様々な成形加工法が採用されている。このような様々な成形加工法においては、樹脂ペレットを押出機に供給し、いったん熔融した後に成形加工が開始される。この場合、熔融温度を200℃以上としなければならず、ポリマーの熱安定性を向上しておかないと熔融成形時にポリマーが熱劣化し、フィッシュアイやブツが生じて製品の品質を低下させる原因となる。そのため、ケン化時に含まれるアルカリ触媒残渣または添加剤残渣をポリマー中から除去したり、酸化防止剤を添加する必要がある。

【0003】従来、ポリマー内に酸化防止剤を添加するため、樹脂ペレットに酸化防止剤の粉体をドライブレンドする方法（特開昭64-69652号公報、特公昭63-286459号公報）、または200℃以上の押出温度で上記ドライブレンド品を熔融ペレタイズする方法などがあるが、ドライブレンドでは製品の移送工程において、ペレットと粉体が分離し、安定な品質が得られず、また、200℃以上の押出温度で熔融ペレタイズする方法の問題点として、前記樹脂組成物が押出機内で熱劣化したり、酸化防止剤が揮発性であるため、押出工程で酸化防止剤が揮発する、あるいは熔融ペレタイズにより製造コストが高くなるといったことが挙げられる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来の問題を解決するため、含水状態のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂に酸化防止剤を熔融混練することにより、熱安定性に優れかつ製造コストが安価なエチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物の製造方法及び樹脂ペレットの製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂

組成物の製造方法は、エチレン-ビニルアルコール共重合体樹脂に酸化防止剤を添加する方法であって、押出機内において前記樹脂を含水かつ溶融状態で前記酸化防止剤と溶融混練することを特徴とする。

【0006】前記方法においては酸化防止剤の融点が170℃以下であることが好ましい。樹脂と溶融混練しやすいからである。

【0007】また前記方法においては、酸化防止剤が、ヒンダードフェノール基を有する化合物、ヒンダードアミン基を有する化合物及びハイドロタルサイト化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物であることが好ましい。酸化防止効果に優れるからである。

【0008】また前記方法においては、樹脂に対する酸化防止剤の添加量が0.001～5重量%の範囲であることが好ましい。酸化防止の機能を有効に発揮するからである。

【0009】また前記方法においては、溶融混練時の樹脂の含水率が0.5～70重量%の範囲であることが好ましい。含水率が前記の範囲であると、樹脂の溶融温度を下げることができ、樹脂の劣化を防ぐことができるからである。

【0010】また前記方法においては、押出機内の樹脂溶融温度が70～170℃の範囲であることが好ましい。樹脂溶融温度が前記の範囲であると、樹脂の劣化を防ぐことができるからである。

【0011】また前記方法においては、エチレン-ビニルアルコール共重合体のエチレン含有量が3～70モル%の範囲であることが好ましい。

【0012】また前記方法においては、エチレン-ビニルアルコール共重合体のケン化度が80%～100%の範囲であることが好ましい。

【0013】また前記方法においては、押出機から吐出した直後の樹脂の含水率が5～40重量%であることが好ましい。

【0014】また前記方法においては、押出機から吐出した直後の樹脂の含水率が5～40重量%となるように押出機中で不足水を供給しあるいは過剰水を除去することが好ましい。

【0015】また前記方法においては、押出機において、カルボン酸、ホウ素化合物、リン酸化合物、アルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも一種の添加剤を溶融混練することが好ましい。さらに耐熱安定性が向上するからである。

【0016】次に本発明のエチレン-ビニルアルコール共重合体樹脂組成物ペレットの製造方法は、前記いずれかの方法によって得られたエチレン-ビニルアルコール共重合体樹脂組成物を押出機から吐出した後、カットすることを特徴とする。

【0017】前記方法においては、エチレン-ビニルアルコール共重合体樹脂組成物をカットした後、水分率が

1重量%以下になるまで乾燥することが好ましい。

【0018】

【発明の実施の形態】図面を用いて本発明を説明する。図1は本発明方法の一実施形態の概略工程図を示す説明図である。2軸押出機の原料供給部1から含水状態のEVOHを供給するか、または乾燥状態のEVOHを供給した後、押出機内において洗浄水を供給する。含水かつ溶融または半溶融状態のEVOHは、フルフライトスクリュ部6aにより前方に向けて送られ、次いで逆フルフライトスクリュ部7aで混合される。次いでフルフライトスクリュ部6bに送られ、脱液部2において過剰の水分が絞られ脱水される。EVOHが製造工程のケン化触媒残渣を含んでいる場合は、前記の過剰水の脱水時に、触媒残渣は洗浄され脱離される。

【0019】次に、逆フルフライトスクリュ部7bに送られ、微量成分添加部3から、例えばカルボン酸、ホウ素化合物、リン酸化合物、アルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩等の添加剤が供給され、樹脂と溶融混練される。

【0020】次に、フルフライトスクリュ部6cに送られ、酸化防止剤添加部4から酸化防止剤が供給され、樹脂と溶融混練される。5は樹脂の温度を検出し制御するための温度センサーである。

【0021】本発明に用いられるEVOHとしては、エチレン-ビニルエステル共重合体をケン化して得られるものが好ましい。エチレン含有量は通常3～70モル%であり、ガスバリア性と溶融成形性に優れた成形物を得るという観点からは、好適には10～60モル%、さらに好適には20～55モル%、最適には25～55モル%であるものが好ましい。さらに、ビニルエステル成分のケン化度は80モル%以上であり、ガスバリア性に優れた成形物を得るという観点からは、好ましくは95モル%以上、特に好ましくは99モル%以上である。

【0022】一方、エチレン含量3～20モル%のEVOHは、水溶性を付与させたEVOHとして好適に用いられ、かかるEVOH水溶液はバリア性、塗膜成形性に優れ、優れたコート材料として用いられる。

【0023】また、ケン化度80～95モル%のEVOHは、溶融成形性を改善するために好適に用いられる。かかるEVOHは単独で用いることも可能であるが、ケン化度が99モル%を超えるEVOHとブレンドして用いる実施態様も好適である。

【0024】しかし、製造プロセスの観点から見た場合、上記のエチレン含量が3～20モル%のEVOHおよびケン化度80～95モル%のEVOHは、何れも従来の方法通りに、かかるEVOHのメタノール溶液を凝固浴にストランド状に押し出して析出させることが困難であり、安定したペレットの生産が困難であり、かつ前記ペレットに酸性物質および金属塩を均一に含有させることも困難であった。このようなEVOHに対しても、

10

20

30

40

50

安定したペレットの生産が可能になった観点からも、本発明の意義は大きい。

【0025】EVOHのエチレン含有量が3モル%未満では熔融成形性が悪く、耐水性、耐熱水性、高湿度下でのガスバリア性が低下する恐れがある。一方、70モル%を超える場合は、バリア性や印刷適性等が不足する。また、けん化度が80モル%未満では、バリア性、耐着色性、耐湿性が不満足なものとなる。

【0026】本発明の樹脂(組成物)には、酸化防止剤を樹脂(組成物)に対し、0.001~5重量%、好適には、0.005~0.5重量%配合することが好ましい。これにより、樹脂(組成物)からなる層において経時的に発生するゲルやフィッシュアイを防止することができ、長時間の運転安定性をさらに改善することができる。

【0027】酸化防止剤の配合量が、0.001重量%未満である場合、熱劣化防止効果が充分ではなく、また、5重量%を超える場合、ブリード現象が生じたり凝集物が生じたりしやすくなり、成形品の外観が不良となりやすい。

【0028】配合する酸化防止剤の種類は特に限定されるものではないが、無機化合物としてはハイドロタルサイト化合物が、有機化合物としてはヒンダードフェノール基あるいはヒンダードアミン基を有する化合物が好適なものとして挙げられる。

【0029】酸化防止剤としてハイドロタルサイト化合物を用いることで、EVOHの熱劣化を防止できる。ハイドロタルサイト化合物は、無機化合物であるため、酸化防止剤自身の分解による臭気を考慮する必要がない。

【0030】ここでハイドロタルサイト化合物としては特に $M_xAl_y(OH)_{2x+3y-2z}(A)_z \cdot aH_2O$ (MはMg、CaまたはZn、Aは CO_3 または HPO_4 、x、y、z、aは正数)で示される一般式の複塩化合物を挙げることができる。前記一般式中、特に好適なものとして次のようなものが例示される。

- (1) $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$
- (2) $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 5H_2O$
- (3) $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$
- (4) $Mg_{10}Al_2(OH)_{22}(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$
- (5) $Mg_6Al_2(OH)_{16}HPO_4 \cdot 4H_2O$
- (6) $Ca_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$
- (7) $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$
- (8) $Mg_{4.75}Al_2(OH)_{13}CO_3 \cdot 3.5H_2O$

また、ハイドロタルサイト化合物の一例として、特開平1-308439号公報(米国特許第4,954,557号明細書)に記載されているハイドロタルサイト系固溶体である、 $[Mg_{0.75}Zn_{0.25}]_{0.67}Al_{0.33}(OH)_{12}(CO_3)_{0.167} \cdot 0.45H_2O$ のような化合物も用いることができる。

【0031】酸化防止剤として有機化合物を用いる場合には、融点が170℃以下であることが好ましい。酸化

防止剤の融点が170℃を超える場合、押出機内で熔融しないため、酸化防止剤が樹脂中に局在化し、高濃度部分が着色しやすい傾向を示す。また、分子量が300以上の酸化防止剤も好適である。分子量300未満の場合には成形品の表面に酸化防止剤がブリードして、成形品の外観が不良となりやすい上に、熱安定性も低下しやすい。

【0032】本発明の酸化防止剤として好適なものとして、ヒンダードフェノール基を有する化合物が挙げられる。ヒンダードフェノール基を有する化合物からなる酸化防止剤は、それ自身が熱安定性に優れる一方で、酸化劣化の原因である酸素ラジカルを捕捉する能力があり、樹脂組成物に配合した場合、酸化劣化を防止する効果に優れるものである。

【0033】本発明で使用できるヒンダードフェノール基を有する化合物からなる酸化防止剤として代表的なものを例示すれば、以下のようなものが挙げられる。

- (1) IRGANOX™ 1010 (チバ・スペシアルティ・ケミカルズ株式会社製)：融点110~125℃、分子量1178、ペンタエリスリトール-テトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]
- (2) IRGANOX™ 1076 (チバ・スペシアルティ・ケミカルズ株式会社製)：融点50~55℃、分子量531、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート
- (3) IRGANOX™ 1098 (チバ・スペシアルティ・ケミカルズ株式会社製)：融点156~161℃、分子量637、N,N'-ヘキサ-1,6-ジイルビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナミド]
- (4) IRGANOX™ 245 (チバ・スペシアルティ・ケミカルズ株式会社製)：融点76~79℃、分子量587、トリエチレンジグリコール-ビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]
- (5) IRGANOX™ 259 (チバ・スペシアルティ・ケミカルズ株式会社製)：融点104~108℃、分子量639、1,6-ヘキサジオール-ビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]
- (6) Sumilizer™ MDP-S (住友化学工業株式会社製)：融点 約128℃、分子量341、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)
- (7) Sumilizer™ QM (住友化学工業株式会社製)：融点 約128℃、分子量395、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニル-アクリレート
- (8) Sumilizer™ GA-80 (住友化学工業株式会社製)：融点 約110℃、分子量741、3,9-ビス[2-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサピロ[5,5]ウンデカン

本発明の酸化防止剤として好適なものとして、ヒンダー

ドアミン基を有する化合物も挙げられる。ヒンダードアミン基を有する化合物からなる酸化防止剤は、EVOHの熱劣化を防止するのみにとどまらず、EVOHの熱分解により生成するアルデヒドを捕捉する効果もあり、分解ガスの発生の低減による成形時のボイドあるいは気泡の発生を抑制する。また、アルデヒドによる臭気はEVOHを食品包装容器として用いた際に、内容物の味覚を損ねるが、アルデヒドを捕捉することにより、この問題は改善される。特に、立体障害を有するアミンであることが好ましい。

【0034】ヒンダードアミン基を有する化合物として好ましいものはピペリジン誘導体であり、特に4位に置換基を有する2,2,6,6-テトラアルキルピペリジン誘導体が好ましい。その4位の置換基としては、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基が挙げられる。

【0035】また、N位にはアルキル基が置換していてもよいが、水素原子が結合しているものを用いる方が熱安定効果に優れ好ましい。

【0036】本発明で利用できるヒンダードアミン基を有する酸化防止剤として代表的なものを例示すれば、以下のようなものが挙げられる。

(9) TINUVIN™ 770(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製)：融点81-85℃、分子量481、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート

(10) TINUVIN™ 765(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製)：液状化合物、分子量509、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケートおよび1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジルセバケート(混合物)

(11) TINUVIN™ 622LD(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製)：融点55-70℃、分子量3100-4000、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン重縮合物

(12) CHIMASSORB™ 119FL(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製)：融点130-140℃、分子量2000以上、N,N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン・2,4-ビス[N-ブチル-N-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ]-6-クロロ-1,3,5-トリアジン縮合物

(13) CHIMASSORB™ 944LD(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製)：融点100-135℃、分子量2000-3100、ポリ[[6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)アミノ]-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル][2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル]イミノ]ヘキサメチレン[2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル]イミノ]]

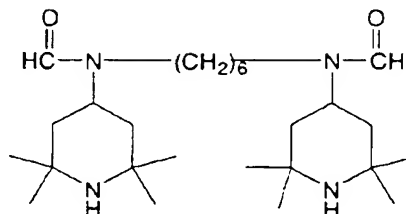
(14) TINUVIN™ 144(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製)：融点146-150℃、分子量685、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)[[3,5-ビス(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]メチ

ル]ブチルマロネート

(15) UVINUL™ 4050H(BASFジャパン株式会社)：融点157℃、分子量450

【0037】

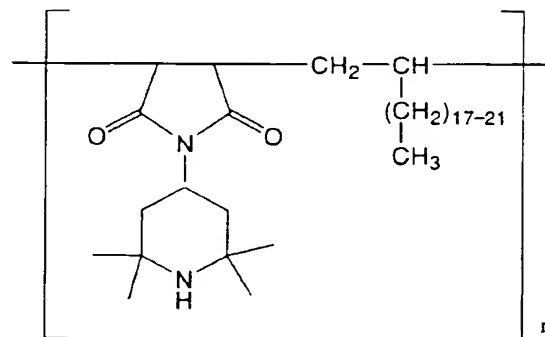
【化1】



【0038】(16) UVINUL™ 5050H(BASFジャパン株式会社)：融点104-112℃、分子量3500

【0039】

【化2】



【0040】これらのヒンダードフェノール基またはヒンダードアミン基を有する化合物は単独で使用しても、また、2種類以上を併用してもよい。

【0041】以下にEVOHの製造方法を具体的に説明する。エチレンとビニルエステルの重合は溶液重合に限るものではなく、溶液重合、懸濁重合、乳化重合、バルク重合のいずれであっても良い。また連続式、回分式のいずれであってもよい。回分式の溶液重合の重合条件の一例を以下に示す。

【0042】溶媒：アルコール類が好ましいが、その他エチレン、ビニルエステルおよびエチレン-ビニルエステル共重合体を溶解し得る有機溶剤(ジメチルスルホキシドなど)を用いることができる。アルコール類としてはメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール等を用いることができ、特にメチルアルコールが好ましい。

【0043】触媒：2,2-アゾビスイソブチロニトリル、2,2-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2-アゾビス(2-シクロプロピルプロピオニトリル)等のアゾニトリル系開始剤およびイソブチリルパーオキシド、クミルパー

オキシネオデカノエイト、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシカーボネート、t-ブチルパーオキシネオデカノエイト、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルヒドロパーオキシド等の有機過酸化化合物系開始剤等を用いることができる。

【0044】ビニルエステル；酢酸ビニル、脂肪酸ビニルエステル（プロピオン酸ビニル、ビバリン酸ビニルなど）も使用できる。また、EVOHは共重合成分としてビニルシラン化合物より、0.002～0.2モル％を含有

- (1) 温度：20～90℃、好ましくは40℃～70℃。
- (2) 時間：2～15時間、好ましくは3～11時間。
- (3) 重合率：仕込みビニルエステルに対して10～90％、好ましくは30～80％。
- (4) 重合後の溶液中の樹脂分：5～85％、好ましくは20～70％。
- (5) 共重合体中のエチレン含有率：3～70モル％。好適には10～60モル％、さらに好適には20～55モル％、最適には25～55モル％。

なお、エチレンとビニルエステル以外にこれらと共重合し得る単量体、例えば、プロピレン、イソブチレン、α-オクタテン、α-ドデセン等のα-オレフィン；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸等の不飽和酸またはその無水物、塩、あるいはモノまたはジアルキルエステル等；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル類；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド類；エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸等のオレフィンスルホン酸またはその塩；アルキルビニルエーテル類、ビニルケトン、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等を少量共存させることも可能である。

【0045】所定時間の重合後、所定の重合率に達した後、必要に応じて重合禁止剤を添加し、未反応のエチレンガスを蒸発除去した後、未反応ビニルエステルを追い出す。エチレンを蒸発除去したエチレン-ビニルエステル共重合体から未反応のビニルエステルを追い出す方法としては、例えば、ラシヒリングを充填した塔の上部から前記共重合体溶液を一定速度で連続的に供給し、塔下部よりメタノール等の有機溶剤蒸気を吹き込み塔頂部よりメタノール等の有機溶剤と未反応ビニルエステルの混合蒸気を留出させ、塔底部より未反応ビニルエステルを除去した前記共重合体溶液を取り出す方法などが採用される。

【0046】未反応ビニルエステルを除去した前記共重

合体溶液にアルカリ触媒を添加し、前記共重合体中のビニルエステル成分をケン化する。ケン化方法は連続式、回分式いずれも可能である。アルカリ触媒としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アルカリ金属アルコールなどが用いられる。例えば、回分式の場合のケン化条件は次の通りである。

- (1) 前記共重合体溶液濃度：10～50％
- (2) 反応温度：30～65℃
- (3) 触媒使用量：0.02～1.0当量（ビニルエステル成分当たり）
- (4) 時間：1～6時間

反応後のEVOHはアルカリ触媒、副生塩類、その他不純物等を含有するため、これらを必要に応じて中和、洗浄することにより除去することが好ましい。

【0047】本発明は、押出機内に酸化防止剤を添加する方法であるが、押出機内に投入される前のEVOHの形状は特に限定されない。凝固浴中に析出させたストランドをカットして得られるペレットが好適に用いられる。他、EVOHのペーストが不定形な形状で凝固したクラム状析出物なども用いることが可能である。また、EVOHのペーストを直接押出機に投入することもできる。

【0048】押出機内に投入される前のEVOHの含水率の下限は0.5重量％以上であることが好ましく、5重量％以上であることがより好ましく、7重量％以上であることがさらに好ましい。また、押出機内に投入される前のEVOHの含水率の上限は70重量％以下であることが好ましく、60重量％以下であることがより好ましく、50重量％以下であることがさらに好ましい。押出機内に投入される前のEVOHの含水率がかかる範囲にあることで、押出機内において、乾燥状態のEVOHの融点よりも低い温度で溶融状態のEVOHを得ることが可能となり、押出機内におけるEVOHの熱劣化を抑制することが可能であり、かつ押出安定性を良好にすることが可能である。

【0049】押出機内に投入される前のEVOHの含水率が0.5重量％未満の場合は、押出機内におけるEVOHの熱劣化の抑制効果が不十分となる恐れがある。また、含水率が70重量％を超える場合は、EVOHからなる樹脂組成物において、樹脂と樹脂に含有される水が相分離を起こしやすくなる恐れがある。樹脂と樹脂に含有される水が相分離を起こした場合は、樹脂表面が濡れ状態となり摩擦が大きくなるために、押出機ホッパー内でブリッジが発生しやすくなる恐れがあり、EVOHからなる樹脂組成物ペレットの生産性に悪影響を及ぼす恐れがある。

【0050】押出機内に投入される前のEVOHの含水率を調整する方法としては特に限定されない。含水率を上げる際には、樹脂に水をスプレーする方法、樹脂を水中に浸漬させる方法、樹脂を水蒸気と接触させる方法などが挙げられる。また、含水率を低下させる際には適切

な乾燥方法を用いれば良く、たとえば流動式熱風乾燥機あるいは静置式熱風乾燥機を用いて乾燥する方法が挙げられるか、乾燥斑を低減するという観点から流動式熱風乾燥機を使用するのが好ましい。さらに、熱劣化を抑制する観点から、乾燥温度は120℃以下であることが好ましい。

【0051】押出機内における樹脂温度は、70～170℃であることが好ましい。樹脂温度が70℃未満の場合は、EVOHが完全に溶融しない恐れがある。また、カルボン酸、ホウ素化合物、リン酸化合物、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも1種を添加する場合には、その分散性の改善効果が不充分となる恐れがある。好適には80℃以上であり、より好適には90℃以上である。また、樹脂温度が170℃を超える場合は、EVOHが熱劣化を受けやすくなる恐れがある。さらに、カルボン酸、ホウ素化合物、リン酸化合物、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも1種を水溶液として添加する場合は、樹脂温度が170℃を超える場合は水分の蒸発が激しくなるため、好適な水溶液濃度でEVOHと前記水溶液を混合することが困難となる恐れがある。好適には150℃以下であり、より好適には130℃以下である。かかる樹脂温度の調整方法は特に限定されないが、押出機内シリンダの温度を好適に設定する方法が特に好ましい。

【0052】本発明において、樹脂温度とは、押出機シリンダに設置した温度センサーにより検出した温度をいい、検出箇所は押出機先端部吐出口付近の温度を示す。

【0053】本発明においては、EVOHの製造時に含まれるケン化触媒残渣を押出機中で洗浄し除去することもできる。具体的には、EVOH樹脂を押出機に供給し、押出機の少なくとも1箇所から洗浄液を注入し、樹脂を洗浄し、注入部よりも下流の少なくとも1箇所から洗浄液を排出することができる。この方法は、樹脂ペレットを洗浄容器に入れて、固体状態のまま洗浄水と接触させてペレット内部から拡散によって外部にケン化触媒残渣を抽出していた従来法に比べて、効率よく、かつ省スペースで洗浄できる点から好ましい面がある。

【0054】この場合、押出機に供給するEVOHに含まれるケン化触媒残渣は、アルカリ金属イオンであることが好ましい。

【0055】押出機に供給するEVOHに含まれるアルカリ金属イオンの含有量は、金属換算で0.1～5重量%の範囲であることが好ましい。より好適には、0.2重量%以上であり、さらに好適には0.5重量%以上である。またより好適には4重量%以下であり、さらに好適には3重量%以下である。0.1重量%未満では、従来の洗浄方法でも十分に省スペースで製造可能であり、本発明の製造方法を採用する実効に乏しい。一方、5重

量%を超える場合は、十分に洗浄を行うためにはL/Dの大きい押出機が必要となり、コストアップになるために好ましくない。

【0056】また、この場合において洗浄後のEVOHに含まれるアルカリ金属イオンは、金属換算で0.05重量%以下であることが好ましい。より好適には0.04重量%以下であり、さらに好適には0.03重量%以下である。0.05重量%を超える場合には、EVOHの熱安定性が悪化し、好ましくない。

【0057】また、この場合に使用される洗浄液は、ケン化触媒残渣を除去できるものであれば特に限定されるものではないが、25℃におけるpKaが3.5以上の酸の水溶液であることが好ましい。25℃におけるpKaが3.5未満の酸の水溶液を用いた場合には、EVOHの耐着色性や層間接着性が不満足になる恐れがある。かかるpKaが3.5以上の酸としては、カルボン酸が好ましく、コスト等の面から特に酢酸が好ましく用いられる。酢酸水溶液を用いた場合の酢酸濃度は、好適には0.01～10g/リットルであり、より好適には0.1～2g/リットルである。

【0058】洗浄液の注入量は樹脂投入重量1kgあたり0.1～100リットルであることが好ましい。

【0059】洗浄液の注入は、押出機に洗浄液を注入できるものであれば特に限定されるものではないが、プランジャーポンプ等を用いて圧入する方法などが挙げられる。洗浄液の排出は、注入部よりも下流に配置され、押出機から液体を排出できるものであれば特に限定されるものではないが、脱水スリットあるいは脱水孔が好適なものとして挙げられる。なお、複数の注入部、あるいは複数の排出部を配置しても構わない。

【0060】また、本発明においては、上記洗浄を行った後で、あるいは上記洗浄を行わずに、押出機内で含水状態のEVOHから脱水または脱気することも好ましい。具体的には、押出機の少なくとも1箇所から液体水及び水蒸気から選ばれる少なくとも一つを排出することが好ましい。ここで排出する方法としては特に限定されるものではないが、押出機のシリンダに配置された脱水スリット、脱水孔あるいはベント口から排出する方法が挙げられる。

【0061】これらの内、脱水スリットまたは脱水孔が好適なものとして挙げられる。これらのものは、液体水および水蒸気のいずれであっても排出可能であることから、含水率が高い樹脂から効率的に水分を除去することが可能であり、この点で、一般に水蒸気しか排出することができないベント口よりも有効な場合が多いものである。また、ベント口を用いて水分を排出する際には、ベント口に樹脂が付着しやすく、かかる付着樹脂が劣化して押出機内に混入する場合もあるので、この点からも脱水スリットまたは脱水孔が好適である。

【0062】なお、ベント口としては減圧下に水蒸気を

除去する真空バントや、常圧下に水蒸気を除去するオープンバントを用いることができる。

【0063】また、脱水孔を用いる場合には、その孔から溶融樹脂がはみ出る場合があり、その点からは脱水スリットを用いることが好適である。かかる脱水スリットとしては、ウェッジワイヤ式脱水スリットやスクリーンメッシュ式脱水スリットが好適なものとしてあげられる。

【0064】なお上記脱水手段は、単独で用いてもよいし、同一種類のものを複数用いてもよいし、あるいは異なる種類のものを組み合わせて用いてもよい。例えば、含水率の多い樹脂から脱水スリットを用いて水分をある程度除去してから、その下流側でバント口からさらに水分を除去することなどもできる。

【0065】押出機吐出直後のEVOHからなる樹脂組成物の含水率は5~40重量%であることが好ましく、5~35重量%であることが特に好ましい。押出機吐出直後のEVOHからなる樹脂組成物の含水率が40重量%を超える場合は、EVOHからなる樹脂組成物において、樹脂と樹脂に含有される水が相分離を起こしやすくなる恐れがあり、その結果、押出機吐出後のストランドが発泡しやすくなる恐れがある。また、押出機吐出直後のEVOHからなる樹脂組成物の含水率が5重量%未満の場合は、前記押出機内におけるEVOHの加熱による劣化の抑制効果が不十分となる恐れがあり、得られるEVOHペレットの耐着色性が不満足なものとなる恐れがある。

【0066】押出機内で必要に応じ洗浄し、脱水又は脱気した後、カルボン酸、ホウ素化合物、リン酸化合物、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも1種はそれぞれ単独で添加することも可能であるが、実施態様に依じて、カルボン酸、ホウ素化合物、リン酸化合物、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選ばれる複数種の化合物を下記に示した好適な範囲で添加することにより、EVOHからなる樹脂組成物ペレットの各種性能を改善することが可能である。

【0067】本発明のEVOHからなる樹脂組成物ペレットに対し、カルボン酸を添加することが、熱安定性改善の観点から好ましい。上記カルボン酸としては、25℃におけるpKaが3.5以上であることが好ましい。25℃におけるpKaが3.5未満のカルボン酸を添加した場合、EVOHからなる樹脂組成物のpHの制御が困難となり、耐着色性や層間接着性が不満足なものになる恐れがある。上記カルボン酸としては、シュウ酸、コハク酸、安息香酸、クエン酸、酢酸、乳酸などが例示されるが、コストなどの面から、酢酸又は乳酸を用いることが好ましい。

【0068】本発明のEVOHからなる乾燥樹脂組成物ペレット中のカルボン酸の含有量は、10~5000ppmであることが好ましい。カルボン酸の含有量が10

ppm未満の場合、溶融成形時に着色が発生する恐れがあり、また5000ppmを超える場合は層間接着性が不十分となる恐れがある。カルボン酸の含有量の下限は好適には30ppm以上であり、さらに好適には50ppm以上である。また、カルボン酸の含有量の上限は好適には1000ppm以下であり、さらに好適には500ppm以下である。

【0069】また、本発明のEVOHからなる樹脂組成物ペレットに対し、リン酸化合物を添加することが、熱安定性改善の観点から好ましい。本発明のEVOHからなる乾燥樹脂組成物ペレット中のリン酸化合物の含有量はリン酸根換算で1~1000ppmであることが好ましく、リン酸化合物を適切な範囲で添加することにより、成形物の着色およびゲル・ブツの発生を抑制することが可能である。リン酸化合物の添加による上記の改善効果はEVOHからなる樹脂組成物ペレットを用いたロングラン成形時および成形物の回収時に特に顕著である。リン酸化合物としては、リン酸、亜リン酸等の各種の酸やその塩などが例示されるが、これらに限定されない。リン酸塩としては第1リン酸塩、第2リン酸塩、第3リン酸塩のいずれの形で含まれていても良く、そのカチオン種も特に限定されるものではないが、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩であることが好ましい。中でもリン酸2水素ナトリウム、リン酸2水素カリウム、リン酸水素2ナトリウム、リン酸水素2カリウムの形でリン酸化合物を添加することが好ましい。

【0070】リン酸化合物の含有量はリン酸根換算で下限は10ppm以上が好ましく、より好ましくは30ppm以上であり、上限は500ppm以下が好ましく、300ppm以下がより好ましい。かかる範囲のリン酸化合物を含有することで、より着色が少なく、ゲル化しにくいEVOHからなる樹脂組成物ペレットを得ることができる。リン酸化合物の含有量が1ppm未満の場合は、溶融成形時の着色が激しくなる恐れがある。特に、熟成態を重ねるときにその傾向が顕著であるために、前記樹脂組成物ペレットを成形して得られた成形物が、回収性に乏しいものとなる恐れがある。また、リン酸化合物の含有量が1000ppmを超える場合は成形物のゲル・ブツが発生しやすくなる恐れがある。

【0071】本発明のEVOHからなる樹脂組成物ペレットは、熱安定性向上、機械的性質の改善の観点から、ホウ素化合物を含有させることが好適である（特公昭49-20615号公報）。EVOHからなる樹脂組成物にホウ素化合物を添加した場合、EVOHとホウ素化合物との間にキレート化合物が生成すると考えられ、かかるEVOHを用いることによって、通常のEVOHよりも熱安定性の改善、機械的性質を向上させることが可能である。

【0072】ホウ素化合物としては、ホウ酸類、ホウ酸エステル、ホウ酸塩、水素化ホウ素類等が挙げられる

が、これらに限定されない。具体的には、ホウ酸類としては、オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸などが挙げられ、ホウ酸エステルとしてはホウ酸トリエチル、ホウ酸トリメチルなどが挙げられ、ホウ酸塩としては上記の各種ホウ酸類のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、ホウ砂などが挙げられる。これらの化合物の中でもオルトホウ酸（単にホウ酸と表示）が好ましい。

【0073】本発明のEVOHからなる乾燥樹脂組成物ペレット中のホウ素化合物の含有量はホウ素換算で20～2000ppmであることが好ましく、50～1000ppmであることがより好ましい。10ppm未満ではホウ素化合物を添加することによる熱安定性の改善効果が得られない恐れがあり、2000ppmを超えるとゲル化しやすく、成形性不良となる恐れがある。

【0074】本発明のEVOHからなる樹脂組成物ペレットに対し、アルカリ金属塩を含有させることにより、層間接着性や相容性を効果的に改善することが可能である。本発明のEVOHからなる乾燥樹脂組成物ペレット中のアルカリ金属塩の添加量は、アルカリ金属元素換算で5～5000ppmが好ましい。より好ましくは20～1000ppm、さらに好ましくは、30～750ppmである。アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどがあげられ、アルカリ金属塩としては、一価金属の脂肪族カルボン酸塩、芳香族カルボン酸塩、磷酸塩、金属錯体等が挙げられる。例えば、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、磷酸ナトリウム、磷酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、エチレンジアミン四酢酸のナトリウム塩等が挙げられる。中でも酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、磷酸ナトリウムが好適である。

【0075】また、本発明のEVOHからなる樹脂組成物ペレットに対し、アルカリ土類金属塩を添加することも好適である。アルカリ土類金属塩を添加した場合、耐着色性の改善効果が若干低下するが、前記樹脂組成物ペレットを用いた溶融成形時における、熱劣化した樹脂の成形機のダイ付着量をさらに低減することが可能である。アルカリ土類金属塩は特に限定されないが、マグネシウム塩、カルシウム塩、バリウム塩、ベリリウム塩など挙げられ、特にマグネシウム塩とカルシウム塩が好適である。アルカリ土類金属塩のアニオン種も特に限定されるものではないが、酢酸アニオンやリン酸アニオンが好適である。

【0076】本発明のEVOHからなる乾燥樹脂組成物ペレット中のアルカリ土類金属の含有量は金属換算で10～1000ppmが好適であり、より好適には20～500ppmである。アルカリ土類金属の含有量が10ppm未満の場合はロングラン性の改善効果が不十分となる恐れがあり、1000ppmを超えると樹脂溶融時の着色が激しくなる恐れがある。

【0077】上記に示したカルボン酸、ホウ素化合物、

リン酸化合物、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも1種をEVOHからなる樹脂組成物ペレットに含有させるにあたり、エチレン含有量3～70モル％、ケン化度80モル％以上のEVOHに押出機内でカルボン酸、ホウ素化合物、リン酸化合物、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも1種を添加することができる。押出機内でカルボン酸、ホウ素化合物、リン酸化合物、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも1種を添加することにより、EVOHに対してカルボン酸、ホウ素化合物、リン酸化合物、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも1種を配合させ、EVOHに対してカルボン酸、ホウ素化合物、リン酸化合物、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも1種を非常に良好な均一性で混練させることが出来る。かかる構成を採用することにより、溶融成形時の押出機のモータートルクおよびそのトルク変動が小さく、押出安定性、耐着色性およびロングラン性に優れ、ゲル・ブツの発生およびダイ付着量が少ないEVOHからなる樹脂組成物ペレットを得ることが可能となる。尚、本発明において、EVOHに押出機内でカルボン酸、ホウ素化合物、リン酸化合物、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも1種を添加するにあたり、前記カルボン酸等の押出機へのフィード位置は、押出機内のEVOHが溶融した状態の位置で添加することが、本発明の効果を充分発揮する点で好ましい。特に、含水かつ溶融状態のEVOHに前記添加剤を添加することが好ましい。

【0078】なお、押出機は混練部を有していることが好ましく、特に前記添加物の添加位置が押出機の混練部であることが、添加剤が均質に配合されやすいことから好ましい。

【0079】また、上記アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩以外の金属塩として、周期律表の第4周期に記載される金属塩を使用することも可能である。

【0080】カルボン酸、ホウ素化合物、リン酸化合物、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも1種の添加形態は特に限定されない。押出機内に乾燥粉末として添加する方法、溶媒を含浸させたペースト状で添加する方法、液体に懸濁させた状態で添加する方法、溶媒に溶解させて溶液として添加する方法などが例示されるが、添加量の制御や、EVOH中にカルボン酸、ホウ素化合物、リン酸化合物、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも1種を均質に分散させる観点からは、カルボン酸、ホウ素化合物、リン酸化合物、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも1種を溶媒に溶解させて溶液として添加する方法が特に好適である。かかる溶媒は特に限定されないが、カルボン酸、ホウ素化合物、リン酸化合物、アルカリ金属塩およびアルカリ土類

10

20

30

40

50

金属塩から選ばれる少なくとも1種の溶解性、コスト的なメリット、取り扱いの容易性、作業環境の安全性等の観点から、水が好適である。

【0081】EVOHに対してカルボン酸、ホウ素化合物、リン酸化合物、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも1種を添加する方法は特に限定されない。カルボン酸、ホウ素化合物、リン酸化合物、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも1種を、1箇所あるいは2箇所以上から押出機に添加することが好ましい。

【0082】EVOHに対してカルボン酸、ホウ素化合物、リン酸化合物、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも1種を溶液として添加する際には、EVOHの乾燥重量100重量部に対して、前記溶液の添加量の下限は1重量部以上であることが好ましく、3重量部以上であることがより好ましく、5重量部以上であることが特に好ましい。また、前記溶液の添加量の上限は、EVOHの乾燥重量100重量部に対して50重量部以下であることが好ましく、30重量部以下であることがより好ましく、20重量部以下であることが特に好ましい。前記溶液の添加量が1重量部未満の場合は、一般に溶液の濃度が高くなるため、カルボン酸、ホウ素化合物、リン酸化合物、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも1種の添加における分散性の改善効果が低下する恐れがある。また、50重量部を超える場合はEVOHの含水率の制御が困難となる恐れがあり、押出機内でEVOHからなる樹脂組成物において、樹脂と樹脂に含有される水が相分離を起こしやすくなる恐れがある。

【0083】従来の、EVOHを酸性物質および/または金属塩の溶液に含浸させる処理方法では、上記のようなEVOHのクラム状析出物などは良好な品質の製品を得ることが困難であったが、本発明により、かかる形態のEVOHに関してもカルボン酸、ホウ素化合物、リン酸化合物、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも1種を均質に添加することが可能となり、安定した品質のEVOHからなる樹脂組成物ペレットを得ることが可能である。

【0084】本発明は、押出機内において含水かつ溶融状態のEVOHに酸化防止剤を配合するものである。酸化防止剤の配合位置は、押出機内の樹脂が溶融した後であれば特に限定されるものではないが、前述の、洗浄、脱水あるいは脱気処理を行う場合には、それらの処理を行った後の位置で配合することが好ましい。これは洗浄液あるいは水分の除去とともに酸化防止剤が排出されるのを防ぐためである。

【0085】また、前述の、カルボン酸等の添加処理をする場合には、その添加位置と酸化防止剤の配合位置との関係は特に限定されないが、はじめにカルボン酸等を添加し、次に、酸化防止剤を添加する方法が好適であ

る。

【0086】酸化防止剤を押出機内に配合する方法は特に限定されるものではない。酸化防止剤が粉体である場合、粉体フィーダーを用いて押出機へフィードすることができる。この場合、酸化防止剤の添加位置のスクリュ構成は、フルフライトスクリュであることが好ましい。粉体の添加位置が混練機能を有する逆フライトスクリュである場合、粉体フィーダーと連結する配管へ樹脂が逆流し、配管詰りが発生する場合がある。一方、酸化防止剤を融点以上に加熱し、液状で投入する場合あるいは酸化防止剤の溶液を投入する場合、圧入ポンプで定量フィードすることもできる。この時、酸化防止剤の添加位置のスクリュ構成は、フルフライトスクリュ、逆フライトスクリュのいずれであっても構わない。

【0087】押出機から吐出されたEVOHからなる樹脂組成物をペレット化する方法は特に限定されないが、前記樹脂組成物をダイスからストランド状に凝固浴中に押し出し、適切な長さにカットする方法が例示される。ペレットの取り扱いの容易性の観点から、ダイスの口径は2〜5mmφ（φは直径。以下同。）が好適であり、ストランドを1〜5mm程度の長さでカットすることが好ましい。

【0088】得られたペレットは、通常、乾燥工程に供される。乾燥後のEVOHからなる樹脂組成物ペレットの含水率は、一般に1.0重量%以下、好適には0.5重量%とされる。乾燥方法は特に限定されないが、静置乾燥法、流動乾燥法などが好適なものとして挙げられ、幾つかの乾燥方法を組み合わせた多段階の乾燥工程を採用することも可能である。この中でも、初めに流動乾燥法で乾燥し、引き続き静置乾燥法で乾燥する方法が好適である。

【0089】従来のEVOHペレットを酸性物質および/または金属塩を含有する処理液に浸漬する処理方法の場合、処理後のEVOHの含水率は通常40〜70重量%程度であった。ところが、本発明のEVOHを押出機で溶融し、前記押出機内でカルボン酸、ホウ素化合物、リン酸化合物、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも1種を添加する処理方法の場合は、押出機吐出直後のEVOHからなる樹脂組成物の含水率を任意に調節が可能であり、押出機吐出直後の含水率は好適には5〜40重量%である。従って従来法よりも、含水率の小さいペレットを得ることが可能である。かかる含水率の小さいペレットは、乾燥プロセスにおけるエネルギーの消費量を低減することができる観点から好適である。

【0090】特に、含水率が40重量%を超えるペレットは、乾燥温度を100℃以上にした場合、ペレット同士の融着が発生する恐れがある。かかる観点からも、上記のような含水率の低いペレットが得られる、EVOHを押出機で溶融し前記押出機内でカルボン酸、ホウ素化

10

20

30

40

50

合物、リン酸化合物、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも1種を添加する本発明の処理方法は好適である。

【0091】上記の方法で得られたEVOHからなる樹脂組成物ペレットに、重合度、エチレン含有率およびケン化度の異なるEVOHをブレンドし熔融成形することも可能である。また、前記樹脂組成物ペレットに他の各種可塑剤、安定剤、界面活性剤、色剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、乾燥剤、架橋剤、金属塩、充填剤、各種繊維等の補強剤等を適量添加することも可能である。本発明のEVOHからなる樹脂組成物ペレットは押出機のモータートルクおよびそのトルク変動が小さく、押出安定性に優れているため、実施態様によっては滑剤の使用量を大幅に低減すること、あるいは滑剤を使用しないことが可能な点で特に好適である。ただし、前記ペレットを用いて成形物を成形する際の滑剤の使用は任意であり、制限されない。

【0092】また、EVOH以外の熱可塑性樹脂を本発明の目的を阻害しない範囲で適量配合することも可能である。熱可塑性樹脂としては各種ポリオレフィン（ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレンと炭素数4以上の α -オレフィンとの共重合体、ポリオレフィンと無水マレイン酸との共重合体、エチレン-ビニルエステル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、またはこれらを不飽和カルボン酸またはその誘導体でグラフト変性した変性ポリオレフィンなど）、各種ナイロン（ナイロン-6、ナイロン-6,6、ナイロン-6/6,6共重合体など）、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、ポリアセタールおよび変性ポリビニルアルコール樹脂などが用いられる。

【0093】得られた本発明のEVOHからなる樹脂組成物ペレットは熔融成形によりフィルム、シート、容器、パイプ、繊維等、各種の成形体に成形される。これらの成形物は再使用の目的で粉砕し再度成形することも可能である。また、フィルム、シート、繊維等を一軸または二軸延伸することも可能である。熔融成形法としては押出成形、インフレーション押出、ブロー成形、溶融紡糸、射出成形等が可能である。溶融温度は前記共重合体の融点等により異なるが150～270℃程度が好ましい。

【0094】本発明のEVOHからなる樹脂組成物ペレットは、上述した如く前記樹脂組成物のみを単層とする樹脂成形物の製造以外に、本発明の組成物フィルム、シート等の成形物を少なくとも1層とする多層構造体として実用に供せられることが多い。前記多層構造体の層構成としては、本発明のEVOHからなる樹脂組成物をE、接着性樹脂をAd、熱可塑性樹脂をTで表わすと、

E/Ad/T、T/Ad/E/Ad/T等が挙げられるが、これに限定されない。それぞれの層は単層であってもよいし、場合によっては多層であってもよい。

【0095】用いられる熱可塑性樹脂としては、直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、ポリプロピレン、プロピレン- α -オレフィン共重合体（炭素数4～20の α -オレフィン）、ポリブテン、ポリペンテン等のオレフィンの単独またはその共重合体、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリエステルエラストマー、ナイロン-6、ナイロン-6,6等のポリアミド樹脂、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル系樹脂、ビニルエステル系樹脂、ポリウレタンエラストマー、ポリカーボネート、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレンなどが挙げられる。上記の中でも、ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリアミド、ポリスチレン、ポリエステルが好ましく用いられる。

【0096】EVOHと熱可塑性樹脂とを積層するに際し、接着性樹脂を使用する場合があり、この場合の接着性樹脂としてはカルボン酸変性ポリオレフィンからなる接着性樹脂が好ましい。カルボン酸変性ポリオレフィンとは、オレフィン系重合体にエチレン性不飽和カルボン酸またはその無水物を化学的（たとえば付加反応、グラフト反応により）結合させて得られるカルボキシル基を含有する変性オレフィン系重合体が好適である。ここでオレフィン系重合体とはポリエチレン（低圧、中圧、高圧）、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテンなどのポリオレフィン、オレフィンと前記オレフィンとを共重合し得るコモノマー（ビニルエステル、不飽和カルボン酸エステルなど）との共重合体、たとえばエチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチルエステル共重合体などを意味する。このうち直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体（酢酸ビニルの含有量5～55重量%）、エチレン-アクリル酸エチルエステル共重合体（アクリル酸エチルエステルの含有量8～35重量%）が好適であり、直鎖状低密度ポリエチレン及びエチレン-酢酸ビニル共重合体が特に好適である。エチレン性不飽和カルボン酸またはその無水物とはエチレン性不飽和 α -カルボン酸、そのエステル、エチレン性不飽和 β -カルボン酸、そのモノまたはジエステル、その無水物があげられ、このうちエチレン性不飽和 β -カルボン酸無水物が好適である。具体的にはマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノエチルエステル、マレイン酸ジエチルエステル、フマル酸モノメチルエステルなどが挙げられ、なかんずく、無水マレイン酸が好適である。

21

【0097】エチレン性不飽和カルボン酸またはその無水物のオレフィン系重合体への付加量またはグラフト量（変性度）はオレフィン系重合体に対し0.01～15重量%、好ましくは0.02～10重量%である。エチレン性不飽和カルボン酸またはその無水物のオレフィン系重合体への付加反応、グラフト反応は、たとえば溶媒（キシレンなど）、触媒（過酸化物など）の存在下でラジカル重合法などにより得られる。このようにして得られたカルボン酸変性ポリオレフィンのASTM-D1238に準じD-1238-65Tにより、190℃で測定したメルトインデックス(MI)は0.2～30g/10分であることが好ましく、より好ましくは0.5～10g/10分である。これらの接着性樹脂は単独で用いてもよいし、また二層以上を混合して用いることもできる。

【0098】本発明においては、上記多層構造体はそのまま各種形状のものに用いることが出来るが、前記多層構造体の物性を改善するためには延伸処理を施すことも好ましく、破断、ピンホール、延伸ムラ、デラミ等の生じない延伸フィルムや延伸シート等が得られる。

【0099】延伸については、一軸延伸、二軸延伸のいずれであってもよく、できるだけ高倍率の延伸を行ったほうが物性的に良好である。本発明においては、延伸時にピンホールやクラック、延伸ムラ、デラミ等の生じない延伸フィルムや延伸シート等が得られる。

【0100】延伸方法としては、ロール延伸法、テンター延伸法、チューブラー延伸法、延伸ブロー法等の他、深絞り成形、真空成形等のうち延伸倍率の高いものも採用できる。二軸延伸の場合は同時二軸延伸方式、逐次二軸延伸方式のいずれの方式も採用できる。延伸温度は80～170℃、好ましくは100～160℃程度の範囲から選ばれる。

【0101】かくして延伸が終了した後、次いで熱固定を行う。熱固定は周知の手段で実施可能であり、上記延伸フィルムを緊張状態を保ちながら80～170℃、好ましくは100～160℃で2～600秒間程度熱処理を行う。又、得られる延伸フィルムは必要に応じ、冷却処理、印刷処理、ドライラミネート処理、溶液又は溶融コート処理、製袋加工、箱加工、チューブ加工、スプリット加工等を行うことができる。

【0102】かくして得られた多層構造体の形状としては任意のものであってよく、フィルム、シート、テープ、ボトル、パイプ、フィラメント、異型断面押出物等が例示される。又、得られる多層構造体は必要に応じ、熱処理、冷却処理、圧延処理、印刷処理、ドライラミネート処理、溶液又は溶融コート処理、製袋加工、深絞り加工、箱加工、チューブ加工、スプリット加工等を行うことができる。上記の如く得られたフィルム、シート或いは容器等は食品、医薬品、工業薬品、農業等各種の包装材料として有用である。

22

【0103】上記に示す多層構造体を製造するに当たっては、本発明のEVOHからなる樹脂組成物より得られたフィルム、シート等の成形物の層の片面又は両面に他の基材をラミネートするのであるが、ラミネート方法としては、例えば、前記成形物（フィルム、シート等）に熱可塑性樹脂を溶融押出する方法、逆に熱可塑性樹脂等の基材に前記樹脂組成物と他の熱可塑性樹脂とを共押出する方法、熱可塑性樹脂とEVOHからなる樹脂組成物を共射出する方法、更にはEVOHからなる樹脂組成物より得られた成形物と他の基材のフィルム、シートとを有機チタン化合物、イソシアネート化合物、ポリエステル系化合物等の公知の接着剤を用いてラミネートする方法等が挙げられ、中でも他の熱可塑性樹脂とを共押出する方法が好ましく用いられる。本発明のEVOHからなる樹脂組成物は層間接着性に非常に優れるため、共押出成形用樹脂組成物、およびそれを用いた共押出多層構造体に好適である。

【0104】本発明の組成物と熱可塑性樹脂との共押出の方法は、マルチマニホールド合流方式Tダイ法、フィードブロック合流方式Tダイ法、インフレーション法のいずれでもよい。

【0105】このようにして得られた共押出多層構造体を二次加工することにより、各種成形品（フィルム、シート、チューブ、ボトルなど）を得ることができ、たとえば以下のようなものが挙げられる。

(1) 多層構造体（シート又はフィルムなど）を一軸または二軸方向に延伸、又は二軸方向に延伸、熱処理することによる多層共延伸シート又はフィルム

(2) 多層構造体（シート又はフィルムなど）を圧延することによる多層圧延シート又はフィルム

(3) 多層構造体（シート又はフィルムなど）真空成形、圧空成形、真空圧空成形、等熱成形加工することによる多層トレーカップ状容器

(4) 多層構造体（パイプなど）からのストレッチブロー成形等によるボトル、カップ状容器

このような二次加工法には特に制限はなく、上記以外の公知の二次加工法（ブロー成形など）も採用できる。

【0106】このようにして得られた共押出多層構造体、共射出多層構造体はゲル・ブワの発生が少なく、また、フィルム成形時のフィッシュアイおよびストリークの発生が少ないので、食品容器の材料、たとえば深絞り容器、カップ状容器、ボトル等の材料として好適に用いられる。

【0107】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。以下「%」、「部」とあるのは特に断わりのない限り重量基準である。尚、水はすべてイオン交換水を使用した。

50 (1) 含水率の測定

試料とする含水EVOH20gを良く乾燥した秤量ビンに取り、熱風乾燥機で120℃、24時間乾燥し、乾燥*

$$\text{含水率(重量\%)} = (\text{乾燥前重量} - \text{乾燥後重量}) / \text{乾燥前重量} \times 100 \quad (1)$$

(2) 添加した微量成分の定量

以下に示す方法に従って、定量を行った。なお、以下の「乾燥チップ」とは、押出機内でカルボン酸、ホウ素化合物、リン酸化合物、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも1種を添加されたEVOHからなる樹脂組成物ペレットを、流動式熱風乾燥機を用いて100℃で15時間乾燥し、引き続き静置式熱風乾燥機を用いて100℃で15時間乾燥を行って得られたものである。

(2-a) 酢酸含有量の定量

試料とする乾燥チップ20gをイオン交換水100mlに投入し、95℃で6時間加熱抽出した。抽出液にフェノールフタレインを指示薬として1/50規定のNaOHで中和滴定し、酢酸含有量を定量した。

(2-b) Na、K、Mgイオンの定量

試料とする乾燥チップ10gを0.01規定の塩酸水溶液50mlに投入し、95℃で6時間攪拌した。攪拌後の水溶液をイオンクロマトグラフィーを用いて定量分析し、Na、K、Mgイオンの量を定量した。カラムは、(株)横河電機製のICS-C25を使用し、溶離液は5.0mMの酒石酸と1.0mMの2,6-ピリジンジカルボン酸を含む水溶液とした。なお、定量に際してはそれぞれ塩化ナトリウム水溶液、塩化カリウム水溶液および塩化マグネシウム水溶液で作成した検量線を用いた。こうして得られたNa、K、Mgイオンの量から、乾燥チップ中のアルカリ金属塩の量およびアルカリ土類金属の量を金属換算の量で得た。

(2-c) ホウ素化合物の定量

| | |
|---------|---------------------------|
| 押出機 | GT-40-A (株)プラスチック工学研究所製 |
| 形式 | 単軸押出機(ノンベントタイプ) |
| L/D | 26 |
| CR | 3.5 |
| 口径 | 40mmφ |
| スクリュー | 一条フルフライトタイプ、表面窒化鋼 |
| 回転数 | 40rpm |
| 駆動機 | 住友重機株式会社製直流式電動機SCR-DC218B |
| モーター容量 | DC7.5KW(定格45A) |
| ヒーター | 4分割タイプ |
| ダイ幅 | 300mm |
| ダイ内樹脂温度 | 240℃ |
| 引取り速度 | 10m/min. |

(4-b) ストリーク・フィッシュアイ

試料とする乾燥チップを用いてEVOHの単層製膜を実施し、製膜開始から1時間後のフィルムのゲル状ブツ(肉眼で確認できる約100μm以上のもの)を数え、1.0m2あたりに換算した。ブツの個数によって以下のように判定した。A:20個未満 B:20~40個

* 前と乾燥後のEVOHの重量変化から、下記式(1)を用いてEVOHの含水率を求めた。

$$\text{含水率(重量\%)} = (\text{乾燥前重量} - \text{乾燥後重量}) / \text{乾燥前重量} \times 100 \quad (1)$$

※ 試料とするチップにNa2CO3水溶液を加え、白金るつばで600℃で灰化させた。得られたサンプルに塩酸を加えて溶解し、ICP発光分光分析法によりホウ素化合物の含有量をホウ素換算で定量した。

(2-d) リン酸イオンの定量

試料とする乾燥チップ10gを0.01規定の塩酸水溶液50mlに投入し、95℃で6時間攪拌した。攪拌後の水溶液をイオンクロマトグラフィーを用いて定量分析し、リン酸イオンの量を定量した。カラムは、(株)横河電機製のICS-A23を使用し、溶離液は2.5mMの炭酸ナトリウムと1.0mMの炭酸水素ナトリウムを含む水溶液とした。なお、定量に際してはリン酸水溶液で作成した検量線を用いた。こうして得られたリン酸イオンの量から、リン化合物の含有量をリン酸根換算で得た。

(3) メルトインデックス(MI)

ASTM-D1238に準じ、メルトインデクサーを使用し、温度190℃、荷重2160gの条件にて測定した。

(4) 単層製膜試験

(4-a) 押出機投入時のモータートルクおよびトルク変動幅

下記仕様の押出機を使用してEVOHからなる樹脂組成物の単層製膜を行い、EVOHからなる樹脂組成物ペレットの押出機投入時のモータートルクおよびトルク変動幅を調べた。

30 【0108】押出機の仕様は以下の通り。

※ 【0109】

C:40~60個 D:60個以上

(4-c) 着色

試料とする乾燥チップを用いてEVOHの単層製膜を実施し、製膜開始から1時間後のフィルムを紙管に巻き取り、フィルム端面の着色度を肉眼で判定し以下のように判定した。

A:着色なし B:やや黄変 C:黄変 D:激しい着色

(4-d) ダイ内付着量

試料チップを用いてEVOHの単層製膜を8時間実施後、MI=1のLDPEで押出機内のEVOH樹脂を1時間かけて置換した後、ダイ内部に付着したEVOH熱劣化樹脂の重量を測定した。

【0110】

【実施例1】エチレン32モル%、ケン化度99.5モル%、含水率33重量%のEVOHを図1に記載した二軸押出機に投入し、脱水スリットからなる脱液部で水分を減少させ、吐出口の樹脂温度を100℃とし、図1に示した微量成分添加部より、酢酸/ホウ酸/酢酸ナトリウム/酢酸マグネシウム/リン酸二水素カリウム水溶液からなる処理液を添加した。EVOHの単位時間当たりの投入量は10kg/h(含有される水の重量を含む)、処理液の単位時間当たりの投入量は0.67L/hであり、処理液の組成は酢酸を4.3g/L、ホウ酸を15g/L、酢酸ナトリウムを4.6g/L、酢酸マグネシウム四水塩を4.5g/L、リン酸二水素カリウムを1.4g/L含有する水溶液であった。また、N,N'-ヘキサメチル-1,6-ジイソプロピル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナミド:IRGANOX1098(チバ・スペシアルティ・ケミカルズ株式会社製)を0.05重量%を粉体フィーダーを用いて添加した。二軸押出機の仕様を以下に示す(詳細は図1に記載)。

【0111】

| | |
|----------|----------|
| 形式 | 二軸押出機 |
| L/D | 45:5 |
| 口径 | 30mmφ |
| スクリー | 同方向完全噛合型 |
| 回転数 | 300rpm |
| モーター容量 | DC22KW |
| ヒーター | 13分割タイプ |
| ダイスホール数 | 5穴(3mmφ) |
| ダイス内樹脂温度 | 100℃ |

引取り速度 5m/min 押出機吐出後のEVOHからなる樹脂組成物ペレットの含水率は、20重量%であった。得られたペレットを流動乾燥機を用いて100℃で15時間乾燥し、引き続き静置乾燥機を用いて100℃で15時間乾燥した結果、含水率は0.3重量%であった。乾燥後のEVOHからなる樹脂組成物ペレット中の酢酸の含有量は300ppm、ホウ素化合物の含有量はホウ素換算で270ppm、リン酸化合物の含有量はリン酸根換算で100ppm、アルカリ金属塩の含有量はカリウムが金属換算で40ppm、ナトリウムが金属換算で130ppmであり、アルカリ土類金属塩の含有量はマグネシウムが金属換算で50ppmであった。また、MIは1.5g/10minであった。

【0112】得られた乾燥チップを用い、EVOHの単

層製膜を行い、押出機投入時のモータートルクおよびトルク変動幅、ストリーク・フィッシュアイ、耐着色性およびダイ付着量の試験を実施した。

【0113】単層製膜の結果、押出時のモータートルクは220kg・cm、トルク変動幅は50kg・cmであった。ストリーク・フィッシュアイ試験および耐着色性試験はいずれもA判定であり、ダイ内付着量は2.2gであった。

【0114】

【実施例2~3】EVOHに添加する酸化防止剤および押出機内での樹脂温度を表1にまとめて示すように変更し、カルボン酸、ホウ素化合物、リン酸化合物、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも1種溶液の組成を表2に示すように変更した以外は、実施例1と同様にしてEVOHペレットを作成した。押出時の条件を表1に、処理液の組成を表2に、得られたEVOHペレットの組成と品質を表3に、評価結果を表4にそれぞれ示す。

【0115】

【比較例1】エチレン含有量32モル%のニチレン-酢酸ビニル共重合体の45%メタノール溶液をケン化反応器に仕込み、苛性ソーダ/メタノール溶液(80g/L)を共重合体中の酢酸ビニル成分に対し、0.4当量となるように添加し、メタノールを添加して共重合体濃度が20%になるように調整した。60℃に昇温し反応器内に窒素ガスを吹き込みながら約4時間反応させた。4時間後、酢酸で中和し反応を停止させ、ニチレン含有量32モル%、ケン化度99.5%のEVOHのメタノール溶液を得た。前記EVOH溶液を円形の開口部を有する金板から水中に押し出してストランド析出させ、切断することで直径約3mm、長さ約5mmのペレットを得た。得られたペレットは遠心分離機で脱液しさらに大量の水を加え脱液する操作を繰り返した。

【0116】こうして得られたEVOHペレット(含水率55重量%)3.5kgを、酢酸0.4g/L、酢酸ナトリウム0.3g/L、酢酸マグネシウム四水塩0.3g/L、リン酸二水素カリウム0.2g/L、ホウ酸0.7g/Lを含有する水溶液6Lに25℃で6時間浸漬した。浸漬後脱液し、得られたEVOH樹脂組成物からなるペレット(含水率55重量%)を流動乾燥機を用いて80℃で15時間、引き続き静置乾燥機を用いて100℃で24時間乾燥を行い、乾燥ペレット(含水率0.3%)を得た。

【0117】得られた乾燥後のEVOHからなる樹脂組成物ペレット中の酢酸の含有量は300ppm、ホウ素化合物の含有量はホウ素換算で270ppm、リン酸化合物の含有量はリン酸根換算で100ppm、アルカリ金属塩の含有量はカリウムが金属換算で40ppm、ナトリウムが金属換算で130ppmであり、アルカリ土類金属の含有量はマグネシウムが金属換算で50ppm

であった。また、MIは1.5g/10minであった。前記ペレットを用いて、実施例1と同様に評価を行った。結果を表4に示す。

【0118】

【比較例2】比較例1で得られた乾燥後のEVOH樹脂組成物ペレットを用い、N,N-ヘキサメチレンビス(3,5-

| | |
|---------|---------------------------|
| 押出機 | GT-40-A (株)プラスチック工学研究所製 |
| 形式 | 単軸押出機(ノンベントタイプ) |
| L/D | 26 |
| CR | 3.5 |
| 口径 | 40mmφ |
| スクリーン | 一条フルフライトタイプ、表面窒化銅 |
| 回転数 | 40rpm |
| 駆動機 | 住友重機株式会社製直流式電動機SCR-DC218B |
| モーター容量 | DC7.5KW(定格45A) |
| ヒーター | 4分割タイプ |
| ダイ幅 | 6穴(3mmφ) |
| ダイ内樹脂温度 | 240℃ |
| 引取り速度 | 2m/min |

得られたEVOH樹脂組成物からなるペレットを静置乾燥機を用いて100℃で24時間乾燥を行い、乾燥ペレット(含水率0.3%)を得た。乾燥後のEVOHからなる樹脂組成物ペレット中の酢酸の含有量は220ppm、ホウ素化合物の含有量はホウ素換算で270ppm、リン酸化合物の含有量はリン酸根換算で100ppm、アルカリ金属塩の含有量はカリウムが金属換算で4※

*ジ-~~テ~~-ブチル-4-ヒドロキシフェニルエチルアミド):IRGANOX1098((チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社製)を0.05重量%ドライブレンドし、下記仕様の押出機を使用し、樹脂組成物ペレットを得た。押出機の仕様は以下の通り。

【0119】

20※0ppm、ナトリウムが金属換算で130ppmであり、アルカリ土類金属の含有量はマグネシウムが金属換算で50ppmであった。また、MIは1.5g/10minであった。前記ペレットを用いて、実施例1と同様に評価を行った。結果を表4に示す。

【0120】

【表1】

| | エチレン含有量 (モル%) | ケン化度 (%) | EVOH仕込量*1 (kg/hr) | 酸化防止剤添加量 (重量%) | 処理液添加量 (L/hr) | 押出機内樹脂温度 (℃) | 含水率(%) | |
|------|------------------|-------------|----------------------|------------------------|------------------|-----------------|--------|---------|
| | | | | | | | 押出機投入前 | 押出機吐出直後 |
| 実施例1 | 32 | 99.5 | 10 | IRGANOX 1098 (0.05) | 0.67 | 100 | 33 | 20 |
| 実施例2 | 32 | 99.5 | 10 | Uninol 4050B (0.02) | 0.67 | 120 | 33 | 20 |
| 実施例3 | 32 | 99.5 | 10 | ハイコルサイト*2 (0.05) | 0.67 | 100 | 33 | 20 |
| 比較例2 | 32 | 99.5 | 10 | IRGANOX1098 (0.05) | — | 250 | 0.3 | 0.3 |

(備考) *1 含水状態でのEVOHの量

*2 $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$

【0121】

【表2】

| | 酢酸 (g/L) | ホウ酸 (g/L) | リン酸化合物 (g/L) | アルカリ金属塩 (g/L) | アルカリ土類金属塩 (g/L) |
|-------|-------------|--------------|-------------------------------|--------------------|---|
| 実施例 1 | 4.3 | 15 | KH_2PO_4 1.4 | NaOAc 4.6 | $\text{Mg}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 4.5 |
| 実施例 2 | 4.3 | — | KH_2PO_4 1.4 | NaOAc 4.6 | $\text{Mg}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 4.5 |
| 実施例 3 | 0.43 | — | KH_2PO_4 0.42 | — | — |
| 比較例 1 | 0.4 | 0.7 | KH_2PO_4 0.2 | NaOAc 0.3 | $\text{Mg}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.3 |

【0122】

10 【表3】

| | 酢酸 (ppm) | ホウ酸*1 (ppm) | リン酸 化合物*2 (ppm) | アルカリ 金属塩*3 (ppm) | アルカリ 土類金属塩*4 (ppm) |
|-------|-------------|----------------|-----------------------|------------------------|--------------------------|
| 実施例 1 | 300 | 270 | 100 | K 40 Na 130 | Mg 50 |
| 実施例 2 | 300 | — | 100 | K 40 Na 130 | Mg 50 |
| 実施例 3 | 30 | — | 30 | K 12 | — |
| 比較例 1 | 300 | 270 | 100 | K 40 Na 130 | Mg 50 |
| 比較例 2 | 220 | 270 | 100 | K 40 Na 130 | Mg 50 |

(備考) *1 ホウ素換算値

*2 リン酸根換算値

*3 金属換算値

*4 金属換算値

【0123】

※ ※ 【表4】

| | 押 出 安 定 性 | | 製 膜 品 質 | |
|-------|-----------------------|-------------------|-------------------|----|
| | 押出機投入時の トルク(kg・cm) | トルク変動幅 (kg・cm) | ストリーク・ フィッシュアイ | 着色 |
| 実施例 1 | 220 | 50 | A | A |
| 実施例 2 | 170 | 20 | A | A |
| 実施例 3 | 185 | 25 | A | A |
| 比較例 1 | > 1000 | > 300 | A | B |
| 比較例 2 | > 1000 | > 300 | B | C |

【0124】 以上表1～4（とくに表4）から明らかなとおり、本発明の実施例1～3は、押出安定性、製膜品質ともに優れていた。

【0125】

【発明の効果】 以上説明したとおり、本発明によれば、
50 含水状態のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂に

酸化防止剤を溶融混練することにより、熱安定性に優れかつ製造コストが安価なエチレン-ビニルアルコール共重合体樹脂組成物ペレットを提供できる。また、ペレットの流動性が良好になり、ホッパーなどでブリッジを形成しにくく、押出機などへの噛み込み性も良好なものとなる。

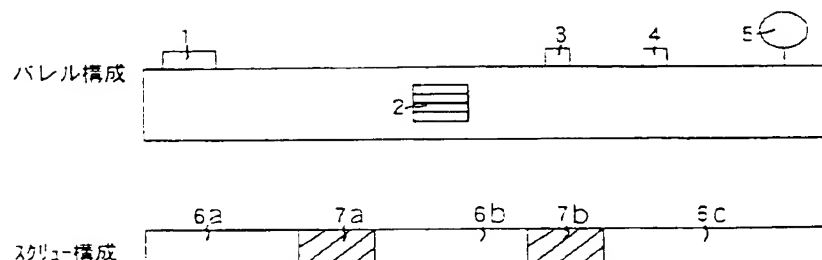
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明方法の一実施形態の概略工程図を示す説明図である。

* 【符号の説明】

- 1 原料供給部
- 2 脱液部
- 3 微量成分添加部
- 4 酸化防止剤添加部
- 5 温度センサー
- 6 a, 6 b, 6 c フルフライトスクリー部
- 7 a, 7 b 逆フルフライトスクリー部

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 8 K 5/09

C 0 8 K 5/09

5/13

5/13

5/17

5/17

C 0 8 L 23/26

C 0 8 L 23/26

29/04

29/04

S

(72)発明者 川原 孝春

Fターム(参考) 4F070 AA13 AA26 AB01 AB09 AC11

岡山県岡山市海岸通1丁目2番1号 株式会社クラレ内

AC20 AC22 AC37 AC40 AC42

AC46 AC53 AE03 FA03 FB06

FC05

(72)発明者 坪井 俊雄

4J002 BB221 BE031 DE286 DH027

岡山県岡山市海岸通1丁目2番1号 株式会社クラレ内

DH037 DK007 EF007 EG007

EJ016 EN006 EW047 FD076

GG01 GG02